

ваних сполуками заліза.

1.Тугай А.М., Олійник О.Я., Тугай Я.А. Продуктивність водозабірних свердловин в умовах кольматажу. – Харків: ХНАМГ, 2004. – 240 с.

2.Тугай А.М. Расчет дополнительных сопротивлений кольматажа фильтра скважин // Программа и тезисы докладов XXXI науч.-техн. конф. преподавателей, аспирантов и сотрудников ХГАГХ. – Харьков: ХГАГХ, 2002. – С. 27-29.

3.Тугай А.М. Дослідження хімічного кольматажу свердловин сполуками заліза // Программа и тезисы докладов XXXIII науч.-техн. конф. преподавателей, аспирантов и сотрудников ХНАГХ. – Харьков: ХНАГХ, 2006. – С. 120-122.

4.Тугай А.М., Тугай Я.А. Кольматаж фільтрів і при фільтрових зон водозабірних свердловин та методи їх регенерації // Будівництво України. – 2002. – №5. – С. 27-31.

Отримано 16.10.2006

УДК 628.356

Ю.М.МЕШЕНГИССЕР, д-р техн. наук,
А.И.ЩЕТИНИН, канд. биол. наук, М.А.ЕСИН
Группа компаний «Экополимер», г.Харьков

УДАЛЕНИЕ АЗОТА И ФОСФОРА АКТИВНЫМ ИЛОМ

Рассматриваются вопросы удаления из сточных вод соединений азота и фосфора биологическим способом. Показано влияние возраста ила на эффективность удаления соединений азота и фосфора.

В настоящее время одной из актуальных задач, требующих срочного и квалифицированного решения, является эффективная очистка сточных вод от соединений азота и фосфора перед выпуском их в водные объекты. Анализ норм сброса этих веществ в водоемы для Украины, России, стран Евросоюза и Балтии показывает, что содержание общего азота должно быть не более 10 мг/л; содержание аммонийного азота - менее 0,4 мг/л; окисленные формы азота, в основном, нитраты не должны превышать 4-9 мг/л; содержание общего фосфора не должно превышать 1-2 мг/л, при этом фосфор ортофосфатов должен составлять не более 0,2 мг/л [1].

Традиционная биологическая очистка сточных вод в аэротенках предназначена для удаления окисляющихся веществ и ее эффективность для удаления биогенных веществ невысока. Как правило, концентрация минеральных форм азота не изменяется и в среднем составляет 20 мг/л. Аммонийный азот может окисляться до нитратов (нитрификация), но до 80-х годов считалось, что это явление нежелательно и снижает эффективность целевого назначения аэротенков.

Концентрация фосфора ортофосфатов при традиционной биологической очистке практически не изменяется, а иногда даже возрастает за счет гидролиза органического фосфора, поступающего с исходной

сточной жидкостью.

К 1970 г. был накоплен значительный опыт и знания в области биологической нитрификации, которые суммированы в обзоре [2]. Позже эти знания были реализованы в рекомендациях для проектирования [3, 4]. Одновременно развивались представления о возможности денитрификации, что также нашло свое отражение в рекомендациях для проектирования [3, 4]. В настоящее время расчет и проектирование систем нитри-денитрификации не вызывает особых трудностей. Однако при этом требуется тщательный материальный и энергетический баланс.

Биологическое удаление фосфора связано с тремя процессами:

- включением в клеточный материал (в основном в нуклеиновые кислоты)
- включением в запасные вещества конструктивного обмена (полифосфаты) для синтеза нуклеиновых кислот;
- включением в запасные вещества для энергетического обмена (полифосфаты)

В двух последних процессах фосфор накапливается в виде полифосфатов. Однако полифосфаты, используемые для конструктивного обмена, в анаэробных условиях не выделяются из клеток, а полифосфаты, используемые для энергетического обмена, в анаэробных условиях служат для синтеза АТФ и в конечном результате в виде ортофосфатов поступают в окружающую среду [5]. В настоящее время внимание исследователей в основном направлено на третий процесс. И в целом расчеты биологического удаления фосфора имеют вид практических рекомендаций, а не общепринятого метода расчета [6, 7].

Целью настоящей работы является обобщение литературных данных и собственного опыта для определения основных расчетных показателей процесса очистки с удалением азота и фосфора.

Сухое вещество активного ила состоит из клеток микроорганизмов, внеклеточных органических веществ полимерной природы и неорганических примесей. Микроорганизмы активного ила в основном представляют собой гетеротрофные и автотрофные бактерии. При, безусловно, важной роли простейших в биоценозе активного ила их массой в балансовых расчетах можно пренебречь. Гетеротрофные бактерии при своем росте осуществляют окисление органических веществ. Часть гетеротрофных бактерий способна накапливать полифосфаты. Автотрофные бактерии для своего роста используют в качестве источника углерода ионы гидрокарбоната, а источником энергии являются реакции окисления аммонийного азота до нитритов и нитратов. Бактериальные клетки любой природы имеют состав

органической части, соответствующий эмпирической формуле $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P$ [8]. Удельное ХПК биомассы бактериальных клеток этого состава равно

$$\left(\frac{COD}{VSS} \right)_{BM} = 1,459 \approx 1,46 \text{ мг/мг беззольного вещества.} \quad (1)$$

Удельное содержание азота и фосфора в органическом веществе биомассы бактериальных клеток составляет:

$$i_{NBM} = \frac{N}{COD_{BM}} = 0,084 \text{ мг/мг ;} \quad (2)$$

$$i_{PBM} = \frac{P}{COD_{BM}} = 0,0155 \text{ мг/мг .} \quad (3)$$

Внеклеточные вещества активного ила представляют собой биологически неразлагаемые остатки погибших клеток, а также биополимеры, выделяемые бактериями при жизни. Расчеты, проведенные по программе «ЭкоСим» [9], показали, что взвешенные и коллоидные частицы исходной сточной жидкости, сорбированные активным илом при возрасте ила более 5 суток практически отсутствуют.

В состав внеклеточных веществ активного ила входят полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты. Так как в их составе отсутствуют жиры можно считать, что удельное ХПК внеклеточных веществ активного ила меньше, чем у бактериальных клеток, а удельное содержание азота и фосфора – выше. Можно принять, что удельное ХПК внеклеточных веществ, а также содержание азота и фосфора в них будет средним между белками, полисахаридами и нуклеиновыми кислотами, а именно:

$$\left(\frac{COD}{VSS} \right)_{EPS} = 1,14 \text{ мг/мг ;} \quad (4)$$

$$i_{NEPS} = \frac{N_{EPS}}{COD_{EPS}} = 0,11 \text{ мг/мг;} \quad (5)$$

$$i_{PEPS} = \frac{P_{EPS}}{COD_{EPS}} = 0,03 \text{ мг/мг.} \quad (6)$$

Как видно из этих соотношений, удельное ХПК внеклеточных веществ ниже, чем у бактериальных клеток, удельная концентрация азота и фосфора (отнесенная к ХПК) – выше, чем в бактериальных клетках.

Таким образом, изменение соотношения бактериальных клеток к внеклеточным веществам позволяет изменять эти соотношения в целом в иле.

Соотношение бактериальных клеток к внеклеточным веществам зависит от концентраций загрязняющих примесей в поступающей сточной жидкости, вместимости и конфигурации сооружений и принятого режима их работы. Температура сточной жидкости, ее щелочность, содержание минеральных веществ также влияют на эффективность процесса.

В самом общем виде влияние перечисленных факторов можно оценить по приросту активного ила и его возрасту.

Согласно нормам проектирования, принятым в странах бывшего Советского Союза [10] прирост ила не зависит от режима работы сооружений биологической очистки (возраст ила, температура). Величина прироста, определенная таким образом, пригодна только для грубой оценки при определении производительности оборудования для обезвреживания.

Наиболее признанной является зависимость, принятая в немецком стандарте ATV-DVWK-A 131E [4], где прирост активного ила при удалении углеродсодержащих веществ определяется по формуле:

$$SP = \left[0,75 - \frac{0,102 \cdot t_{SS} \cdot 1,072^{T-15}}{1 + 0,17 \cdot t_{SS} \cdot 1,072^{T-15}} \right] \cdot BOD_5 + 0,6 \cdot SS \quad \text{мг/л}, \quad (7)$$

где t_{SS} – возраст ила, сут.; T – температура сточной жидкости, °C; SS – содержание взвешенных веществ, мг/л; BOD_5 – БПК₅ сточных вод, мг/л;

Как видно из этого уравнения, на прирост ила влияет возраст и температура. Для удаления фосфора используется дополнительное уравнение, основанное на том, что при связывании одного миллиграмма фосфора должно образовываться три миллиграмма взвешенных веществ.

Однако уравнение (7), основанное на тщательном анализе теоретических и экспериментальных данных, не дает оценку соотношения между бактериальными клетками и внеклеточными веществами. Кроме того, эти уравнения не дают представления о распределении массы между органическим и минеральным веществом активного ила.

Баланс органического вещества, выраженного в кислородных единицах (ХПК), можно записать так:

$$(SP)_{COD} = (COD - S_I) - BOD_{SRT}, \quad \text{мг/л}, \quad (8)$$

где COD – ХПК сточных вод, поступающих в сооружения с активным илом, мг/л; S_I – ХПК веществ, неокисляющихся активным илом (около 5% COD), мг/л; BOD_{SRT} – БПК исходной сточной жидкости при времени равном возрасту ила и температуре процесса.

Данные, приведенные в работе [11], позволяют получить следующие зависимости для BOD_{SRT} :

$$\begin{aligned} BOD_{SRT} &= S_S \cdot (1 - e^{-t_{SS} \cdot k_{SS}}) + X_S \cdot (1 - e^{-t_{SS} \cdot k_{SS}}); \\ k_{SS} &= 0,5 \cdot 1,047^{T-20}; \\ k_{XS} &= 0,2 \cdot 1,047^{T-20}, \end{aligned} \quad (9)$$

где S_S – ХПК биологически разлагаемых растворенных веществ, мг/л; X_S – ХПК биологически разлагаемых нерастворенных веществ, мг/л; k_{SS} , k_{XS} – константы саморазложения S_S и X_S .

Можно предположить, что при $t_{SS} \rightarrow \infty$ разница $[(COD - S) - (S_S + X_S)]$ будет равна внеклеточным биологически неразлагаемым веществам активного ила.

Для экспериментального определения величин S_S и X_S можно предложить следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} COD - S_I &= S_S + X_I + X_S; \\ X_S + X_I &= 1,45 \cdot SS \cdot (1 - Z_{SS}); \\ BOD_5 &= 0,92 \cdot S_S + 0,63 \cdot X_S, \end{aligned} \quad (10)$$

где Z_{SS} – доля минеральных веществ в поступающих взвешенных веществах (0,2-0,3); X_I – ХПК биологически инертных нерастворенных веществ исходной сточной жидкости, мг/л.

В таблице приведены данные расчета по приросту активного ила по формулам (7)-(10). При расчетах по формулам (8)-(10) принимали, что сухое органическое вещество имеет удельное ХПК 1,42, а доля минеральных веществ составляет 0,3.

Как видно из этой таблицы, значения прироста ила, рассчитанные по формулам (8)-(10) и (7), близки между собой. Однако полученные соотношения позволяют вычислить азот и фосфор, удаляемый из сточной жидкости при традиционной очистке. Например, для второй строчки таблицы (ХПК=230 мг/л) предельное значение прироста равно

88,61 мг/л. Используя соотношения (5)-(6), находим, что в состав прироста инертного беззольного вещества входит:

$$\text{азот} - 88,61 \cdot 1,42 \cdot 0,7 \cdot 0,11 = 9,69 \text{ мг/л,}$$

$$\text{фосфор} - 88,61 \cdot 0,03 = 2,66 \text{ мг/л.}$$

Расчетные значения прироста ила

Параметры, мг/л				Прирост ила (мг/л) при его возрасте, сут. (9-11)/(8)				
COD	BOD ₅	SS	S _i	3	5	10	15	20
115	58	45	6	61,12	51,40	44,96	43,83	43,51
				55,91	51,40	45,90	43,25	41,68
230	115	90	12	122,98	103,82	91,5	89,195	88,607
				111,32	102,50	91,7	86,223	83,124
345	172	135	17	185,98	157,6	138,94	135,94	135,11
				166,7	153,6	137,10	129,19	124,50
460	230	180	23	246,583	208,66	183,91	179,75	178,63
				222,60	205,14	183,02	172,44	166,20
575	288	225	29	307,96	260,9	228,88	223,58	222,14
				278,56	256,64	228,90	215,60	207,93

Эти же значения будут характерны и для высоких возрастов ила.

Для возраста 3 суток эти значения составят:

$$\text{для азота} - ((122,98 - 88,61) \cdot 1,42 \cdot 0,7) \cdot 0,11 + 9,69 = 13,45 \text{ мг/л;}$$

$$\text{для фосфора} - ((122,98 - 88,61) \cdot 1,42 \cdot 0,7) \cdot 0,03 + 2,64 = 3,66 \text{ мг/л.}$$

Таким образом, возраст ила является мощным фактором регулирования эффективности удаления азота и фосфора при традиционной очистке.

При известном приросте ила, его возрасте, соотношении потоков сточной жидкости и возвратного ила, а также концентрации ила в возвратном потоке для определения вместимости аэротенка нет нужды знать скорость окисления, так как объем определяется из простого соотношения

$$\left(\frac{X_r \cdot R}{1 + R} \right) \cdot W_a = SP \cdot Q \cdot t_{SS} , \quad (11)$$

где X_r – концентрация ила в возвратном потоке, кг/м³; R – рециркуляционное соотношение (обычно 0,5–0,7); W_a – вместимость аэротенка, м³; SP – прирост ила в обрабатываемой воде, кг/м³; Q – расход сточных вод, м³/сут.; t_{SS} – возраст ила, сут.

Как правило, содержание азота и фосфора в городских сточных водах превышает то количество, которое может быть изъято с приростом активного ила при традиционной очистке. Рассмотрим дополни-

тельные возможности, которые связаны с окислением и восстановлением аммонийных соединений (нитрификация-денитрификация) и удалением фосфора в виде полифосфатов.

В том случае, если содержание азота в очищенной воде при традиционной очистке с активным илом превышает заданные значения, единственным способом его биологического удаления является нитрификация с последующей денитрификацией.

Бактерии-нитрификаторы имеют чрезвычайно низкую скорость роста, и их концентрация в активном иле не превышает нескольких десятков миллиграмм на литр при общей концентрации активного ила в две-три тысячи. Поэтому в балансовых расчетах биомассой этих бактерий, так же как и ранее простейших можно пренебречь. Обычно расчет нитрификации проводится таким образом, чтобы скорость роста нитрифицирующих бактерий была больше скорости их удаления с избыточным илом.

Расчетный возраст ила (для расчета аэротенков) по стандарту ATV-DVWK-A 131E для глубокой нитрификации

$$t_{SS} = SF \cdot 3,4 \cdot 1,103^{15-T}, \text{ сут.}, \quad (12)$$

где SF – фактор запаса на неравномерность поступления соединений азота (1,45-1,8).

Обычно на очистных сооружениях канализации возраст ила составляет не менее 10 суток, что превышает значения, рассчитанные по формуле (12). Нами было показано ранее, что все проблемы с недостаточной нитрификацией снимаются установкой эффективных систем аэрации [12].

Для успешной денитрификации необходимо создать специальные зоны перемешивания, объем которых зависит от обеспеченности процесса органическим веществом, эффективности перемешивания, температуры и др. Этот процесс хорошо изучен. Ранее нами было исследовано влияние конфигурации аэротенков на эффективность денитрификации и биологического удаления фосфора [13]. Кроме того, теоретически и экспериментально нами была обоснована возможность пневматического перемешивания при денитрификации [14].

Установлено, что основной причиной низкой эффективности денитрификации является недостаточная обеспеченность процесса органическим веществом. Так на каждый миллиграмм азота, удаляемого при денитрификации, требуется приблизительно 2,86 мг биологически разлагаемого ХПК. Это означает, что если соотношение биоразлагаемой ХПК к азоту нитратов будет менее этой теоретической величины,

то эффективная денитрификация без введения в сточную воду дополнительных источников углерода невозможна.

Удобным приемом, повышающим эффективность денитрификации, является использование неотстойной сточной жидкости, которая имеет более высокую концентрацию загрязняющих примесей. Однако при этом возникают проблемы с осаждением песка в аэротенках. В настоящее время в нашей компании этот вопрос решен путем применения высокоэффективных аэрируемых песколовок.

Если содержание фосфора в очищенной воде при традиционной очистке с активным илом превышает требуемые значения, можно попытаться удалить его биологическим способом.

В настоящее время, несмотря на огромное количество работ посвященных этой проблеме, нельзя считать, что биологическое удаление фосфора в виде полифосфатов является полностью изученным процессом. Для расчетов можно использовать стехиометрический коэффициент для потребления полифосфатов в анаэробных условиях при потреблении ацетата или другого легкоокисляемого субстрата:

$$\left(\frac{P}{COD} \right)_{PAO} = 0,05 \text{ мг/мг.} \quad (13)$$

Это соотношение позволяет определить возможность биологического потребления фосфора, т.е. если субстрат в нужном количестве присутствует в сточной жидкости, то в соответствии с этим количеством в анаэробных условиях будет освобождаться фосфор, а затем при наступлении аэробных условий – потребляться. Это повышенное содержание фосфора будет удаляться с приростом ила. Нитриты и нитраты подавляют процесс выделения фосфора, поэтому при расчетах необходима особая тщательность в составлении материальных балансов.

Другая величина, необходимая для расчетов – это предельная концентрация полифосфатов в клетках аккумулирующих фосфор бактерий. Она составляет

$$\left(\frac{P}{COD} \right)_{PAO}^{\max} = 0,34 \text{ мг/мг} \quad (14)$$

и служит для оценки соотношения биомассы фосфоракумулирующих бактерий к общему количеству биомассы гетеротрофных бактерий. Очевидно, что расчетное количество фосфоракумулирующих бактерий не может быть больше количества гетеротрофных бактерий:

$$X_{PAO} \leq X. \quad (15)$$

Наиболее перспективным, с нашей точки зрения, является дальнейшее исследование особенностей изъятия фосфора путем его накопления в активном иле в виде полифосфатов для конструктивного обмена.

Таким образом, на основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. При традиционной биологической очистке, чем меньше возраст ила и выше его прирост, тем выше эффективность удаления азота и фосфора. При этом удельное содержание азота и фосфора в активном иле с увеличением возраста может увеличиваться.

2. Для процесса нитрификации увеличение возраста ила приводит к улучшению процесса. Однако для денитрификации увеличение возраста активного ила ухудшает процесс. Процессы нитрификации-денитрификации могут рассчитываться по тем же зависимостям, что традиционная биологическая очистка. Отличительным моментом является определение оптимального соотношения зоны перемешивания к общему объему аэротенка и соотношения удаляемого азота нитратов в концентрации биологически разлагаемых веществ в исходной сточной жидкости.

3. Для успешного биологического удаления фосфора в виде полифосфатов с приростом активного ила необходимым условием является обеспеченность процесса легко окисляемыми веществами и наличие анаэробных условий (отсутствие не только кислорода, но и окисленных форм азота).

1.Щетинин А.И. Особенности реконструкции городских очистных сооружений канализации в настоящий период // Вода и экология: проблемы и решения. – 2002. – №2. – С.22-28.

2.Painter H.A. A Review of Literature on Inorganic Nitrogen Metabolism in Microorganisms. Water Research – 1970, v. 4., no. 2. – 393 p.

3.Metcalf and Eddy, Inc., Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse, 3rd Edition, McGraw-Hill, Inc., New York, 1991. – 1334 p.

4.Standard ATV-DVWK-A 131E. Dimension of Single-Stage Activated Sludge Plants. 2000. – 57 p.

5.Janssen P.L.J., Meinema K., van der Roest H.F., 2002. Biological Phosphorus Removal. STOWA Report. – 209 p.

6.Randall C.W., Barnard J.L., Stensel H.D. 1992. Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient removal. Water Quality management Library – Volume 5. TECHNOMIC Publication. – 420 p.

7.Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. Очистка сточных вод: Пер. с англ. – М.: Мир, 2004. – 480 с.

8.Vesilind, P.A. (2003). Wastewater treatment plant design. WEF, co-published by IWA, Alliance House, 12 Caxton Street, London, SW1H0QS, UK.

9.Щетинин, А.И., Реготун, А.А. Определение возможного качества биологической

очистки сточных вод активным илом при помощи программы "ЭкоСим" // ВСТ. – 2000. – №12, ч.2. – С.18-19.

10.СНиП 2.04.03-85. Канализация. Нормы проектирования. – М.: Стройиздат. 1985. – 74 с.

11.Levine A.D., Tchobanoglous G. and Asano T. (1985) Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater: treatment and reuse implications. J. Wat. Pollut. Control Fed. 57, 805-816.

12.Мешенгиссер Ю.М., Щетинин А.И. Влияние эффективных систем аэрации на качество очистки сточных вод // ВСТ. – 2000. – №12, ч. 2.

13.Щетинин, А.И. (2003). Сопоставительная оценка известных конфигураций аэротенков для удаления азота и фосфора // Сб. докладов «ЭТЭВК-2003», Ялта.

14.Мешенгиссер Ю.М., Щетинин А.И., Галич Р.А., Михайлов В.К. Удаление азота и фосфора при ступенчатой денитрификации и пневматическом перемешивании // ВСТ./ – 2005. – №8.

Получено 26.10.2006

УДК 628.33.61

І.О.АБРАМОВИЧ, Ю.Г.МАРЧЕНКО, кандидати техн. наук,
С.І.АБРАМОВИЧ, А.І.ТІТОВ, І.Л.БОНДАР
УкркомунНДПрогрес, м.Харків

СУЧАСНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ І УТИЛІЗАЦІЇ БІОГАЗУ З ВИРОБЛЕННЯМ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

Розглядаються питання отримання і утилізації біогазу очисних споруд каналізації у когенераційних установках.

В Україні у зв'язку з різким загостренням енергетичної кризи за умов зростаючого дефіциту викопного органічного палива слід ширше використовувати нетрадиційні поновлювальні джерела енергії у комунальному господарстві, зокрема біогаз, що утворюється на очисних спорудах каналізації при анаеробній обробці осадів стічних вод [1].

У процесі очищення стічних вод тільки технологія анаеробної обробки осадів з отриманням біогазу має позитивний баланс, тобто шляхом утилізації біогазу можливе вироблення більшого обсягу енергії, ніж витрачено на анаеробну обробку осадів [2].

Метанове зброджування або біометаногенез – давно відомий процес перетворення біомаси в джерело енергії. Анаеробний біохімічний метод застосовують також для обробки осадів первинних відстійників і надлишкового активного мулу очисних споруд каналізації. Зброджування називають метановим, тому що воно здійснюється метаноутворюючими бактеріями, а одним з основних кінцевих продуктів розпаду органічних речовин є метан [2, 3].

Основними спорудами при анаеробній обробці осадів стічних вод є метантенки. Метантенк – це ємнісна споруда, яка називається реак-